

#2

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001358



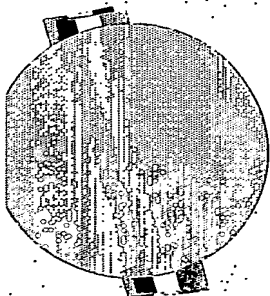
Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

oma, li 19 GIU. 2003

IL DIRIGENTE

Riccardo Coppo
[Signature]



BEST AVAILABLE COPY

015430/ac

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

marca
da
bollo

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione LONZA S.p.A. N.G. **SP**
 Residenza Milano codice 00723030151
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Ing. MODIANO Guido ed altri cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza Dr. MODIANO & ASSOCIATI Spa
 via Meravigli n. 16 città MILANO cap 20123 (prov) _____

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____

CATALIZZATORE PER LA PREPARAZIONE DI ANIDRIDE FTALICA.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome
 1) LEANZA Roberto 3) FUMAGALLI Carlo
 2) MAZZONI Gianluca 4) CAVANI Fabrizio

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>	____/____/____
2) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>	____/____/____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 21
 Doc. 2) ☐ PROV n. tav. _____
 Doc. 3) ☒ RIS
 Doc. 4) ☐ RIS
 Doc. 5) ☐ RIS
 Doc. 6) ☐ RIS
 Doc. 7) ☐

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 designazione inventore
 documenti di priorità con traduzione in italiano
 autorizzazione o atto di cessione
 nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE
 Data N° Protocollo

 confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80.-

COMPILATO IL 19/06/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

Dr. Ing. MODIANO Guido

obbligatorio

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2552A 551358

Reg. A

15
codice 15

L'anno

DUEMILADUE

Il giorno

DICIANNOVE

GIUGNO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di n. _____

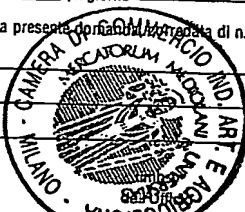
I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

51

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

IL DEPOSITANTE

Irene Vignani



009
L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI2002A 331358

REG. A

DATA DI DEPOSITO

9/06/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

CATALIZZATORE PER LA PREPARAZIONE DI ANIDRIDE FTALICA.

L. RIASSUNTO

Catalizzatore di ossidazione, per produrre anidride ftalica a partire da o-xilene, naftalene o loro miscele. Il catalizzatore comprende come ingredienti cataliticamente attivi dal 2 al 15% in peso di ossido di vanadio, da più di 1% al 15% in peso di ossido di stagno e il restante, fino al 100% della miscela degli ingredienti attivi, di ossido di titanio.

Viene anche descritto un processo per produrre anidride ftalica con l'uso del catalizzatore dell'invenzione.

M. DISEGNO



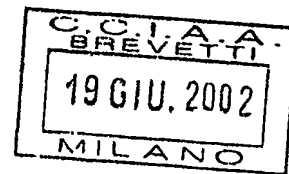
LONZA S.p.A.

con sede a Milano

~~MI 2002 A 001359~~

MI 2002 A 001358

DESCRIZIONE



La presente invenzione riguarda un catalizzatore per l'ossidazione selettiva, in fase gassosa, di o-xilene, naftalene o una loro miscela ad anidride ftalica, con l'uso di un gas contenente ossigeno molecolare, preferibilmente aria.

L'anidride ftalica è un importante prodotto chimico utile per la produzione di plastificanti, resine alchidiche, resine poliestere insature ed altri prodotti commerciali.

La produzione commerciale di anidride ftalica è realizzata mediante ossidazione in fase gassosa di o-xilene, naftalene o una miscela dei due. L'ossidazione è realizzata alimentando una miscela dell'idrocarburo o idrocarburi di partenza e di un gas contenente ossigeno, usualmente aria, su un letto fisso di catalizzatore disposto in un reattore tubolare a temperature elevate dell'ordine di 300-400°C. Commercialmente l'ossidazione è condotta in reattori multitubolari a letto fisso, la reazione essendo esotermica e il calore di reazione essendo rimosso con un mezzo di raffreddamento, solitamente sali fusi, che circolano nella camicia attorno ai tubi del reattore. Malgrado il raffreddamento attuato, il reattore non è isotermico per cui si sviluppa lungo il percorso dei reagenti dall'ingresso all'uscita del reattore un profilo di temperature con zone ad alta temperatura. Queste zone localizzate di alta temperatura sono indesiderate in quanto danneggiano il catalizzatore e favoriscono la formazione di prodotti secondari indesiderati come



anidride maleica, acido benzoico, monossido di carbonio e anidride carbonica. Per limitare la formazione delle zone ad alta temperatura si usa spesso un letto catalitico con due o tre diversi catalizzatori aventi con attività graduata: più bassa all'ingresso dei reagenti, dove si sviluppa la maggior parte del calore, e più elevata all'uscita dal letto catalitico (brevetto USA 6.362.345). L'uso di un catalizzatore attivo, in particolare nella parte inferiore del letto, consente di condurre la reazione ad una temperatura inferiore, con conseguenti vantaggi per la resa della reazione e la durata del catalizzatore. Pertanto è altamente desiderabile realizzare composizioni di catalizzatori che abbiano attività elevata e mantengano allo stesso tempo una selettività elevata per l'anidride ftalica.

I catalizzatori oggi in uso per la preparazione di anidride ftalica sono generalmente catalizzatori dotati di supporto, in cui il materiale catalitico attivo è depositato, preferibilmente come rivestimento, su un supporto inerte a forma di particelle, preferibilmente di granuli, formato da materiale avente elevata stabilità e inerzia chimica.

Il materiale attivo dei catalizzatori convenzionali noti per la preparazione di anidride ftalica comprende generalmente biossido di titanio, avente preferibilmente la struttura cristallina dell'anatasio, ossido di vanadio, che è distribuito sull'ossido di titanio e interagisce chimicamente con esso, e diversi ulteriori componenti indicati generalmente come agenti droganti. I droganti includono elementi come il cesio, antimonio, molibdeno, potassio, fosforo e loro miscele. Essi



comprendono quindi:

- (i) o ioni di metalli alcalini o metalli alcalino terrosi, che si ritiene bilancino le proprietà acido-basiche della superficie del catalizzatore. E' però noto generalmente che l'effetto degli ioni di metalli alcalini o alcalino terrosi è quello di aumentare sì la selettività ma, di converso, diminuire anche l'attività del catalizzatore (M.S. Wainwright, N. R. Foster, Catal. Rev.-Sci. Eng., 19 (1979) 211; V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov, Catal. Rev. Sci. Eng., 33 (1991) 319; C. R. Dias, M. Farinha Portela, G. C. Bond, Catal. Rev. Sci. Eng., 39 (1997) 169),
- (ii) oppure ioni di metalli di transizione o post-transizione, che si ritiene controllino le proprietà ossido-riducenti degli ioni di vanadio (M. S. Wainwright, N. R. Foster, Catal. Rev. Sci. Eng., 19 (1979) 211; V. Nikolov, D. Klissurki, A. Anastasov, Catal. Rev. Sci. Eng., 33 (1991) 319; C. R. Dias, M. Farinha Portela, G. C. Bond, Catal. Sci. Eng., 39 (1997) 169), i quali sono considerati in definitiva come il principale sito attivo nella reazione. Un ulteriore ruolo dei droganti può consistere nella stabilizzazione delle caratteristiche morfologiche dell'ossido di titanio, come ad es. la cristallinità e l'area superficiale, oppure nella formazione di composti con l'ossido di vanadio che conferiscano proprietà peculiari al catalizzatore.

Nell'ossidazione di o-xilene o naftalene con i catalizzatori convenzionali del tipo sopra menzionato, si formano, in aggiunta all'anidride ftalica, diversi sotto-prodotti, inclusi monossido di



carbonio, anidride carbonica, o-tolualdeide, acido o-toluico, ftalide, anidride maleica e/o acido benzoico. Ciò si verifica in particolare in corrispondenza delle zone di alta temperatura che si possono sviluppare localmente nei reattori tubolari, come sopra menzionato. Questi sottoprodotti sono particolarmente indesiderati in quanto diminuiscono la conversione e la resa dell'anidride ftalica e possono essere anche difficili da separare da quest'ultima. Perciò, nei procedimenti commerciali, si mira ad ottenere una conversione di o-xilene o naftalene quanto più elevata possibile e, quindi, una concentrazione del medesimo idrocarburo non convertito all'uscita dal reattore quanto più bassa possibile. Di conseguenza, un catalizzatore ottimale deve avere un'attività quanto più elevata possibile, così da conseguire una conversione dell'idrocarburo di partenza la più elevata possibile, e allo stesso tempo deve mantenere una elevata selettività per l'anidride ftalica, producendo così quantità per quanto possibile minime di prodotti secondari indesiderati.

L'attività dei catalizzatori è stata finora incrementata facendo ricorso a vari sistemi, e cioè:

1) aumentando l'area superficiale dell'ossido di titanio, così da conseguire una maggior dispersione dei siti attivi di vanadio (G. Centi, (Appl. Catal., A: general, 147 (1996) 267, e i riferimenti ivi citati). Il principale svantaggio di questo sistema consiste nel fatto che la maggior area superficiale del biossido di titanio dà luogo usualmente a catalizzatori che sono meno resistenti agli shock termici e alle zone localizzate di alta temperatura, e tendono più facilmente a





fenomeni di ri-cristallizzazione con segregazione dell'ossido di vanadio, fenomeni che portano in definitiva ad una diminuzione dell'area superficiale stessa e ad una diminuzione progressiva dell'attività del catalizzatore.

2) caricando una quantità maggiore di ossido di vanadio su una stessa area superficiale dell'ossido di titanio (G. Centi, Appl. Catal., A: general, 147 (1996) 267, e i riferimenti ivi citati). Lo svantaggio di questo procedimento è determinato dal fatto che esiste una quantità ottimale di vanadio per una data area superficiale del biossido di titanio, che corrisponde alla formazione del cosiddetto "monostrato" di specie attive. Invece, le quantità maggiori di ossido di vanadio portano ad un eccesso del medesimo che non interagisce più con il biossido di titanio peggiorando così la selettività del catalizzatore per l'anidride ftalica.

3) usando agenti droganti adatti per migliorare l'attività del catalizzatore, pur mantenendo le sue buone prestazioni in termini di selettività per l'anidride ftalica (M. S. Wainwright, N. R. Foster, Catal. Rev.-Sci. Eng., 19 (1979) 211; V. Nikolov, D. Klissurski, A. Anastasov, Catal. Rev. Sci. Eng., 33 (1991) 319; C. R. Dias, M. Farinha Portela, G. C. Bond, Catal. Rev. Sci. Eng., 39 (1997) 169). Tuttavia è risultato che gli agenti droganti finora utilizzati hanno effetti negativi vuoi sulla attività e vuoi sulla selettività del catalizzatore.

Sono stati descritti nella letteratura pochissimi esempi di catalizzatori di V/Ti/O per l'ossidazione di o-xilene o naftalene ad anidride ftalica i quali contengano stagno (Sn) come drogante.



Rappresentativo è il brevetto USA 4.469.878 che menziona l'aggiunta di stagno in qualità di promotore ad un catalizzatore di V/Ti/O, lo stagno potendo essere o il solo promotore o, in alternativa, potendo essere aggiunto insieme al fosforo. Secondo questo brevetto anteriore, la quantità di stagno che si aggiunge alla composizione catalitica è bassa, al massimo di 1%, ad es. di 0,1-1%, e preferibilmente di 0,2-0,6% in peso rispetto ai componenti catalitici attivi. Tuttavia, la prestazione del catalizzatore secondo questa anteriorità USA 4.469.878 non è del tutto soddisfacente e, inoltre, vi si riporta unicamente il naftalene quale reagente di partenza per l'ossidazione ad anidride ftalica.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare un catalizzatore che ovvii agli svantaggi dei catalizzatori noti per la preparazione di anidride ftalica così da avere un'attività notevolmente migliorata senza che ciò abbia effetti negativi sulla selettività per l'anidride ftalica. In particolare lo scopo della presente invenzione è quello di realizzare un catalizzatore di ossidazione per produrre anidride ftalica che consegua un'elevata conversione degli idrocarburi di partenza con un'elevata resa di anidride ftalica e con il mantenimento di un'elevata selettività per l'anidride ftalica.

Un ulteriore scopo è quello di realizzare un catalizzatore ad elevata attività e selettività che sia ottenibile da materie prime comunemente disponibili a costi comparabili a quelli dei catalizzatori noti.

Infine, un'altro scopo dell'invenzione è quello di realizzare un processo per produrre anidride ftalica con elevata conversione, resa e selettività.



Questi ed altri scopi che meglio appariranno in seguito vengono raggiunti da un catalizzatore secondo la presente invenzione per produrre anidride ftalica mediante ossidazione di idrocarburi di partenza scelti fra o-xilene, naftalene e loro miscele, caratterizzato dal fatto di comprendere come ingredienti cataliticamente attivi dal 2 al 15% in peso di ossido di vanadio, da più di 1% al 15% in peso di ossido di stagno e il restante, fino al 100% in peso del totale degli ingredienti attivi, di ossido di titanio.

Secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione viene realizzato un procedimento per preparare anidride ftalica con l'utilizzo del catalizzatore secondo l'invenzione.

Il catalizzatore della presente invenzione è il risultato della scoperta che l'attività del catalizzatore per preparare anidride ftalica è notevolmente aumentata mediante l'incorporazione di quantità relativamente grandi di stagno, senza che ciò abbia effetti negativi sulla selettività ad anidride ftalica. Tale aumento dell'attività si manifesta prevalentemente nell'aumento della conversione degli idrocarburi di partenza e nell'aumento della resa di anidride ftalica ottenibile con il catalizzatore dell'invenzione.

Secondo una forma di realizzazione vantaggiosa dell'invenzione, l'effetto dell'aggiunta di stagno sull'attività del catalizzatore è potenziato dall'ulteriore aggiunta, assieme allo stagno, di uno ione di metallo alcalino. Mentre si possono usare ioni di litio, potassio o rubidio, è preferibile usare cesio.

La quantità di ossido di stagno aggiunta alla composizione attiva del



catalizzatore può variare da più di 1% a 15% in peso, preferibilmente tra il 2 e il 7% in peso, riferito al peso totale degli ingredienti attivi. E' preferibile che lo stagno sia presente nel catalizzatore finito nella sua forma di ossidazione più stabile, cioè allo stato di Sn^{4+} . Tuttavia lo stagno può essere aggiunto nella preparazione del catalizzatore sotto forma di qualsiasi sale o composto di stagno che può fungere da precursore di SnO_2 e che può quindi essere convertito a biossido di stagno nel processo di preparazione del catalizzatore o, comunque, durante il processo stesso di ossidazione ad anidride ftalica. In particolare, composti di stagno che si possono utilizzare per preparare il catalizzatore includono ossido di stagno, acido metastannico, acido ortostannico, ossoidrati di stagno, cloruro di stagno (sia stannico che stannoso), acetato di stagno, e altri composti simili. Preferibilmente il composto scelto è solubile nel mezzo solvente impiegato nella preparazione del catalizzatore.

Il metallo alcalino che viene vantaggiosamente aggiunto assieme allo stagno, in particolare il cesio, è presente nel catalizzatore sotto forma di ossido, ad es. Cs_2O , in concentrazione di 0,01-2% in peso, preferibilmente di 0,1-0,8% in peso riferito agli ingredienti attivi. Esso può essere aggiunto nella preparazione del catalizzatore o come tale, o come composto precursore, ad es. solfato di cesio, nitrato di cesio, cloruro di cesio o altri sali o composti commerciali di cesio.

L'ossido di vanadio è presente nel catalizzatore nella sua forma convenzionale di pentossido di vanadio in concentrazione da 2 a 15% in peso, preferibilmente di 4-10% in peso. Esso può essere aggiunto, come





avviene anche nei catalizzatori convenzionali di $V/Ti/O$, come tale o ad es. sotto forma di precursore quale metavanadato di ammonio, vanadio cloruro, vanadio ossicloruro, acetilacetato di vanadile, alcossidi di vanadio o altri composti commercialmente noti e utilizzati.

Infine il biossido di titanio è presente nel catalizzatore in quantità preponderante, cioè fino al 100% in peso riferito agli ingredienti attivi del catalizzatore. Il biossido di titanio è aggiunto preferibilmente nella forma cristallina di anatasio e con un'area superficiale compresa usualmente tra $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e $30 \text{ m}^2/\text{g}$, preferibilmente tra 18 e $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

Oltre agli ingredienti attivi critici del catalizzatore secondo l'invenzione sopra indicati, questo può anche includere ulteriori elementi che possono conferire determinate caratteristiche o proprietà specifiche desiderate. Tali elementi possono essere scelti fra litio, potassio, rubidio, alluminio, zirconio, ferro, nichel, cobalto, manganese, argento, rame, cromo, molibdeno, tungsteno, iridio, tantalio, niobio, arsenico, antimonio, cerio, fosforo, e loro miscele. Quando utilizzati, la concentrazione di questi ulteriori elementi non supera solitamente il 5% in peso del totale degli ingredienti attivi.

La formulazione preferita del catalizzatore secondo l'invenzione comprende quindi, secondo quanto sopra descritto, V_2O_5 dal 2 al 15% in peso, preferibilmente 4-10%; Cs_2O dallo 0,01 al 2% in peso, preferibilmente 0,1-0,8%, SnO_2 da più di 1% al 15% in peso, preferibilmente 2-8%, e TiO_2 costituente il restante fino a 100%, preferibilmente 81,2- 93,9% in peso.



Per applicazioni commerciali il catalizzatore è vantaggiosamente dotato di supporto, cioè gli ingredienti attivi sono applicati, ad es. come rivestimento, su un supporto inerte.

Si può usare come supporto qualunque materiale avente sufficiente inerzia chimica e stabilità. In particolare, si possono adoperare materiali di supporto ben noti scelti fra corindone, steatite, allumina, carburo di silicio, silice, ossido di magnesio, silicato di alluminio, ecc., e loro miscele. Preferibilmente il supporto è in forma di particelle, in particolare di granuli che possono essere opportunamente sagomati a sfere, cilindri o anelli. Usualmente la quantità di materiale catalitico attivo depositato sul supporto inerte è tra 1% e 15% in peso, preferibilmente 4-12% in peso, riferito al peso totale del catalizzatore supportato.

Il catalizzatore secondo la presente invenzione può essere preparato tramite procedimenti noti, ad es. secondo il seguente procedimento generale:

- 1) Si prepara una miscela degli ingredienti attivi del catalizzatore o di loro precursori in grado di essere convertiti mediante trattamento termico nei predetti ingredienti attivi. Gli ingredienti attivi o i loro precursori vengono miscelati in un solvente che può essere un solvente acquoso o un solvente organico, in cui i composti attivi sono solubili o formano una sospensione.
- 2) Nel caso in cui si prepara un catalizzatore su supporto, la soluzione o sospensione di ingredienti attivi ottenuta come



sopra è applicata sul supporto, ad es. sotto forma di rivestimento a strato sottile. L'applicazione sul supporto, il quale è preferibilmente in forma granulare, può essere realizzata spruzzando la soluzione o sospensione acquosa o organica degli ingredienti attivi o dei loro precursori sul supporto. L'operazione può essere condotta in un tamburo riscaldato, mantenuto ad una temperatura elevata adatta per l'evaporazione del solvente, ad esempio nell'intervallo di 50-250°C. Il rapporto tra il supporto e la quantità di soluzione o sospensione dei componenti attivi, nonché la quantità di quest'ultimi nella soluzione o sospensione preparata nel primo stadio di miscelazione, sono scelti in modo da ottenere la quantità di composto attivo finale desiderata.

- 3) Infine si sottopone il supporto inerte rivestito come sopra con ingredienti attivi a trattamento termico per ottenere la composizione catalitica finale desiderata. Tale trattamento termico può essere realizzato nel predetto tamburo, o in un forno separato, o direttamente nel reattore di ossidazione in cui si prepara l'anidride ftalica. Il trattamento termico è condotto nell'aria, o in un'altra atmosfera adatta e ad una temperatura che varia tipicamente da 250 a 450°C.

Il catalizzatore secondo l'invenzione preparato come sopra è utilizzato nella reazione di ossidazione di o-xilene, naftalene o miscele dei due, per la produzione di anidride ftalica. Generalmente la reazione di ossidazione è condotta in reattori multitubolari a letto fisso. I



granuli di catalizzatore supportato sono caricati nei tubi del reattore sotto forma di letto fisso e si fa passare su questo letto una miscela gassosa dell'idrocarburo (o idrocarburi) di partenza con aria o con ossigeno o altro gas contenente ossigeno. La concentrazione di idrocarburo nella corrente gassosa è solitamente tra 0,5 e 2% in volume. La reazione di ossidazione è condotta ad una temperatura che può variare da 340 a 400°C, ed ad una pressione di ingresso nel reattore che può variare da 0,35 a 0,55 bar (di manometro).

I seguenti esempi illustrano forme di realizzazione non-limitative dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio Comparativo 1 .

Si prepara un catalizzatore utilizzando biossido di titanio in forma di anatasio con area superficiale di 22,5 m²/g, sul quale si deposita 7% in peso di V₂O₅ e 0,5% in peso di Cs₂O. Il catalizzatore è preparato sciogliendo 9,0 g di (NH₄)VO₃ in 2500 ml di acqua deionizzata calda (60-80°C), mantenuta sotto agitazione. Quindi nella stessa soluzione calda vengono disciolti 0,069 g di CsNO₃. Si gocciolano nella soluzione 89,5 g di TiO₂ così da ottenere una sospensione che viene quindi caricata in un rotoevaporatore per evaporare il solvente. Si recupera un solido umido che viene quindi trattato termicamente mediante il seguente procedimento condotto in aria, in condizioni statiche: si riscalda da temperatura ambiente a 150°C con una velocità di riscaldamento di 10°/min; si conduce uno stadio isotermico a 150°C per 3 ore; quindi si utilizza una velocità di riscaldamento di 10°/min fino al





raggiungimento della temperatura di 450°; infine si conduce uno stadio isothermico a 450°C per 5 ore, e alla fine si raffredda il catalizzatore ottenuto.

Esempio 2

Si utilizza lo stesso procedimento dell'Esempio Comparativo 1 eccetto per il fatto che si aggiungono anche 6,65 g di un sol di SnO_2 disponibile dalla Nyacol Co., con la designazione SN15CG. Quest'ultimo è un sol di ossidato di stagno in acqua, avente un pH di 10,0 e un contenuto di stagno uguale al 15% in peso di SnO_2 . Il contenuto di stagno nel catalizzatore finale risulta uguale a 1,0% in peso di SnO_2 rispetto alla somma di SnO_2 , V_2O_5 e TiO_2 .

Esempio 3

Si utilizza lo stesso procedimento descritto nell'Esempio 2 eccetto per il fatto che si aggiungono 20 g del sol di SnO_2 . Il contenuto finale di stagno nel catalizzatore risulta uguale a 3,0% in peso di SnO_2 .

Esempio 4

Si utilizza lo stesso procedimento dell'Esempio 2 eccetto per il fatto che si aggiungono 26,7 g del sol di SnO_2 . Il contenuto di stagno nel catalizzatore finale è uguale a 4,0% in peso di SnO_2 .

Esempio 5

Si adotta lo stesso procedimento di preparazione del catalizzatore descritto nell'Esempio 2 eccetto per il fatto che si aggiungono 33,3 g del sol di SnO_2 . Il contenuto di stagno nel catalizzatore finale risulta uguale a 5,0% in peso SnO_2 .



Esempio 6

Si utilizza lo stesso procedimento per la preparazione del catalizzatore descritto nell'Esempio 2, eccetto per il fatto che si aggiungono 46,7 g del sol di SnO_2 . Il contenuto di stagno nel catalizzatore finale risulta uguale a 7,0% in peso di SnO_2 .

Esempio Comparativo 7

Si usa lo stesso procedimento dell'Esempio Comparativo 1 ottenendo un catalizzatore con la stessa composizione, eccetto per il fatto che si usava TiO_2 in forma di anatasio con un'area superficiale di $18 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esempio 8

Si usa lo stesso procedimento dell'Esempio 4 eccetto per il fatto che si usava TiO_2 in forma di anatasio con area superficiale di $18 \text{ m}^2/\text{g}$, e il composto di Sn usato era SnCl_4 .

Esempio Comparativo 9

Si usa lo stesso procedimento dell'Esempio Comparativo 1 eccetto per l'uso di TiO_2 in forma di anatasio con area superficiale di $34 \text{ m}^2/\text{g}$.

Esempio 10

Si usa lo stesso procedimento dell'Esempio 4 eccetto per il fatto che si usava TiO_2 in forma di anatasio con area superficiale di $34 \text{ m}^2/\text{g}$ e il composto di Sn usato era SnCl_4 .

Prove catalitiche

Le prestazioni dei catalizzatori preparati come sopra vengono valutate mediante la seguente procedura:

si utilizza un reattore in acciaio inossidabile a forma tubolare con un diametro di 1,25 cm e lunghezza di 25 cm. Si caricano dapprima nel



reattore 11,1 g di materiale inerte (particelle di alfa-allumina), e quindi 0,23 g di catalizzatore miscelato con 1,0 g del materiale inerte sopra menzionato. Il catalizzatore è sagomato a particelle aventi un diametro compreso tra 30 e 60 maglie. L'alimentazione alla reazione di ossidazione consiste in 1% di o-xilene in aria, e la velocità di flusso è tale da avere un tempo di permanenza, misurato in condizioni ambientali, uguale a 0,3 secondi. La pressione nel reattore è quella atmosferica.

I risultati ottenuti sono riassunti nella Tabella 1. Le selettività e le rese di anidride ftalica (AF) ivi riportate sono valori molari.

Tabella 1

Esempio	T, °C	Conv., %	Sel. per AF, %	
	Resa AF, %			
Es. Comp. 1	327	26.4	61.1	
	16.1			
	335	39.4	70.6	
	27.8			
	347	61.5	77.0	
	47.4			
	362	78.1	82.0	
	64.0			
	369	86.4	83.3	
	72.0			
Es. 2	375	99.1	80.6	
	79.9			
	335	33.8	66.6	
	22.5			
	347	76.1	75.7	
	57.6			
	355	93.8	75.4	
	70.7			
	362	97.4	73.8	
	71.9			
Es. 3	315	20.5	54.1	
	11.1			
	325	42.9	65.8	
	28.2			
	335	84.9	78.1	
	66.3			
	345	100	81.3	
	81.3			



Esempio	T, °C	Conv., %	Sel. per AF, %	
	Resa AF, %			
Es. 4	310	21.3	50.4	
	10.7			
	320	36.2	68.6	
	24.8			
	330	84.6	85.9	
	72.7			
	340	99.2	85.0	
	84.3			
Es. 5	315	23.9	54.1	
	12.9			
	325	56.3	68.8	
	38.7			
	335	93.1	73.2	
	68.1			
	345	99.5	71.9	
	71.5			
Es. 6	337	46.0	64.9	
	29.8			
	349	75.4	77.4	
	58.4			
	360	99.5	79.8	
	79.4			
	368	100	77.0	
	77.0			
Es. Comp-7	340	32.5	68.3	
	22.2			
	350	63.8	78.5	
	50.1			
	360	71.9	78.3	
	56.3			
	370	80.9	78.6	
	63.6			
Es. 8	330	18.0	48.9	8.8
	339	31.8	61.0	
	19.4			
	355	83.2	79.9	
	66.5			
	365	96.5	81.3	
	78.5			
	371	100	81.5	
	81.5			



Esempio	T, °C	Conv., %	Sel. per AF, %	
	AF, %			
Es. Comp. 9	322	23.9	59.8	
	14.3			
	326	46.3	71.0	
	32.9			
	334	76.5	78.9	
	60.4			
	342	89.3	80.7	
	72.1			
	352	99.7	80.1	
	79.8			
Es. 10	295	4.9	32.4	1.6
	310	9.6	40.7	3.9
	322	24.2	56.6	
	13.7			
	334	95.8	79.6	
	76.2			
	340	100	81.0	
	81.0			



Come si evince dai risultati riportati nella Tabella 1:

- (i) l'introduzione di Sn nel catalizzatore, in quantità maggiori di 1% in peso, porta ad un aumento dell'attività del catalizzatore in termini di aumento sia della conversione del o degli idrocarburi di partenza che della resa dell'anidride ftalica ottenuta;
- (ii) l'aumento maggiore di attività è raggiunto con una quantità di Sn tra 3 e 5% in peso di SnO_2 ;
- (iii) contrariamente a ciò che si verifica con i catalizzatori convenzionali per i quali i sistemi utilizzati per aumentarne l'attività hanno comportato una riduzione della selettività, i catalizzatori della presente invenzione mantengono anche una selettività elevata, comparabile ai catalizzatori della tecnica nota, o anche superiore a questa, pur in presenza di una conversione ed una resa aumentate.



RIVENDICAZIONI

1. Catalizzatore per produrre anidride ftalica mediante ossidazione di reagenti di partenza scelti fra o-xilene, naftalene e loro miscele, caratterizzato dal fatto di comprendere come ingredienti cataliticamente attivi dal 2 al 15% in peso di ossido di vanadio, da più di 1% al 15% in peso di ossido di stagno e il restante, fino al 100% della miscela degli ingredienti attivi, di ossido di titanio.
2. Catalizzatore secondo la rivendicazione 1 comprendente detto ossido di stagno in miscela con almeno uno ione di metallo alcalino.
3. Catalizzatore secondo la rivendicazione 2 comprendente cesio.
4. Catalizzatore secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni comprendente dallo 0,01 al 2% in peso di ossido di cesio, riferito al peso totale degli ingredienti attivi.
5. Catalizzatore secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti in cui lo stagno è presente allo stato di ossidazione Sn^{4+} .
6. Catalizzatore secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni comprendente biossido di titanio sotto forma di anatasio con area superficiale compresa fra 10 e 30 m^2/g , preferibilmente fra 18 e 25 m^2/g .
7. Catalizzatore secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni comprendente quali ingredienti attivi V_2O_5 , in concentrazione di 4-10%, SnO_2 in concentrazione di 2-7%, Cs_2O in concentrazione di 0,1-0,8%, e TiO_2 nella restante concentrazione fino al 100%, tali percentuali essendo in peso riferite al peso totale degli ingredienti attivi.



8. Catalizzatore secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni comprendente uno o più ulteriori elementi scelti fra litio, potassio, rubidio, alluminio, zirconio, ferro, nichel, cobalto, manganese, argento, rame, cromo, molibdeno, tungsteno, iridio, tantalio, niobio, arsenico, antimonio, cerio, fosforo, e loro miscele in quantità dallo 0 al 5% in peso riferito al peso degli ingredienti attivi.

9. Catalizzatore secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni comprendente detti ingredienti attivi applicati su un supporto inerte in quantità di 2-15% in peso, preferibilmente 4-12% in peso, riferito al peso totale del catalizzatore.

10. Catalizzatore secondo la rivendicazione 9 in cui detto supporto inerte è scelto fra corindone, steatite, allumina, carburo di silicio, silice, ossido di magnesio, silicato di alluminio, e loro miscele ed è utilizzato in forma di particelle, preferibilmente granuli.

11. Metodo per preparare un catalizzatore secondo la rivendicazione 1 o 2 comprendente la miscelazione in solvente acquoso o organico di composti scelti fra detti ingredienti attivi e loro precursori i quali sono solubili o disperdibili in detto solvente e sono convertibili tramite riscaldamento in detti ingredienti attivi, quindi il riscaldamento di detta soluzione per evaporare il rispettivo solvente, ed il trattamento termico della miscela ottenuta per la conversione di detti precursori in detti ingredienti attivi.

12. Metodo secondo la rivendicazione 11 in cui si usa nello stadio iniziale di miscelazione un composto di vanadio scelto fra pentossido di vanadio, ammonio metavanadato, vanadio cloruro, vanadio ossicloruro,



acetilacetato di vanadile, alcossi di vanadio, un composto di stagno scelto fra biossido di stagno, acido metastannico, acido ortostannico, ossidati di stagno, cloruro stannico o stannoso e acetato di stagno, un composto scelto fra ossido di cesio, solfato di cesio, nitrato di cesio e cloruro di cesio, e biossido di titanio sotto forma di anatase.

13. Metodo secondo la rivendicazione 11 o 12 in cui lo stadio di trattamento termico è condotto a 250-450°C.

14. Metodo secondo la rivendicazione 11 per preparare un catalizzatore comprendente detti ingredienti attivi applicati su supporto inerte, il quale comprende l'ulteriore stadio intermedio di applicazione di detta miscela in solvente di detti ingredienti attivi o loro precursori su un supporto inerte in forma di particelle, realizzata prima di detto stadio di riscaldamento per l'evaporazione di detto solvente.

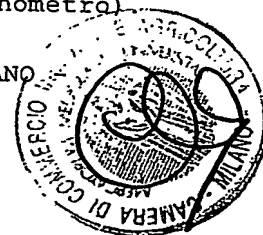
15. Procedimento per preparare anidride ftalica comprendente l'ossidazione in fase gassosa, a 340-400°C, di un idrocarburo di partenza scelto fra o-xilene, naftalene e loro miscele, con un gas contenente ossigeno, su un catalizzatore secondo una qualunque delle riv. da 1 a 10.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15 in cui si usa detto idrocarburo in concentrazione di 0,5-2,0% in volume nella fase gassosa comprendente detto gas contenente ossigeno.

17. Procedimento secondo una qualunque delle rivendicazioni 15 e 16 che viene condotto ad una pressione di 0,35-0,55 bar (di manometro).



Il Mandatario: - Dr. Ing. Guido MODIANO



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.